

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 818 549**

51 Int. Cl.:

C04B 33/02 (2006.01)
C01B 33/44 (2006.01)
C04B 33/04 (2006.01)
C04B 33/13 (2006.01)
C04B 33/30 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C04B 35/632 (2006.01)
C04B 35/636 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2017 PCT/EP2017/069035**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.02.2018 WO18019946**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2017 E 17748708 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2020 EP 3490955**

54 Título: **Proceso de fabricación de baldosas cerámicas**

30 Prioridad:

29.07.2016 IT 201600079966

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.04.2021

73 Titular/es:

**LAMBERTI SPA (100.0%)
via Piave 18
21041 Albizzate (VA), IT**

72 Inventor/es:

**CRESPI, STEFANO;
RICCO', DAVIDE;
PRAMPOLINI, PAOLO;
FLORIDI, GIOVANNI y
LI BASSI, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

ES 2 818 549 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Proceso de fabricación de baldosas cerámicas

CAMPO TÉCNICO

10 La presente divulgación se refiere a un proceso para fabricar baldosas cerámicas [azulejos] caracterizado por la adición a materias primas cerámicas convencionales de una composición que comprende una arcilla hinchable modificada.

15 TÉCNICA ANTERIOR

El proceso de fabricación de baldosas cerámicas generalmente implica las siguientes etapas:

- 20
- I) mezclar las materias primas cerámicas;
 - II) moler [triturar] en seco las materias primas cerámicas o triturar en húmedo las materias primas cerámicas y secar por atomización las barbotinas obtenidas de la molienda en húmedo;
 - 25 III) moldear baldosas en crudo presionando las materias primas trituradas en polvo obtenidas de la etapa II);
 - IV) secar las baldosas en crudo;
 - V) vidriar la superficie superior de las baldosas en crudo secas;
 - VI) cocer las baldosas en crudo vidriadas.

30 Las materias primas cerámicas útiles para la elaboración de baldosas son de dos tipos básicos:

- materiales arcillosos (típicamente arcillas de porcelana y arcillas vitrificables rojas);
- 35 • materiales inorgánicos complementarios (típicamente feldespatos, feldespatoides, arenas feldespáticas, cuarzos, pegmatitas, etc.), que tienen características de fusión y/o inertes.

40 El propósito de la molienda es efectuar la reducción del tamaño de las materias primas cerámicas y homogeneizarlas hasta lograr una distribución final del tamaño de partículas constante; en términos generales, después de la molienda, el residuo en un tamiz de 63 micrones (malla 230) es de alrededor de 0,5 a 10% en peso (% en peso), dependiendo de la naturaleza de los materiales cerámicos.

45 La molienda en húmedo proporciona materias primas cerámicas molidas en húmedo, también llamadas barbotinas cerámicas, que contienen aproximadamente de 30 a 40% en peso de agua.

50 La molienda en seco es una técnica menos utilizada, pero permite producir materiales con una distribución de tamaño de grano comparable a la obtenida con un proceso húmedo. La siguiente etapa de moldeado requiere materias primas secas (contenido de humedad <10% en peso), por lo que la barbotina cerámica obtenida de la molienda en húmedo debe secarse, generalmente por atomización. El propósito del secado por atomización es lograr una evaporación parcial del agua contenida en la barbotina (reducción del contenido de agua a un 4 a 7% en peso) junto con la formación de partículas esferoides.

55 La distribución típica del tamaño de partícula de los polvos después de la molienda en húmedo o en seco es del 70 al 80% en peso de partículas en el intervalo de 425 a 180 micrómetros. Estos polvos son adecuados, por ejemplo, en la producción de baldosas vitrificadas de mediante monococción.

60 El objetivo de moldear el espécimen de la baldosa mediante prensado es obtener la mayor densificación posible de los polvos sobre baldosas en crudo; En términos generales, la presión de moldeado específica para los especímenes es de alrededor de 200-450 Kg/cm².

65 El secado es la fase de procesamiento que elimina la humedad residual de prensado en las baldosas recién moldeada; los especímenes de baldosas que salen de las prensas se recogen mediante líneas de rodillos y se envían a los secadores, provistos de canales interiores que dispensan aire caliente a la zona de secado.

El vidriado se puede realizar utilizando las técnicas habituales de aplicación en seco o en húmedo.

La cocción se realiza en un horno utilizando ciclos de cocción predefinidos; los ciclos de cocción y las temperaturas generalmente caen respectivamente dentro del rango de 20-60' y 1100-1250 °C, dependiendo de la naturaleza de las masas cerámicas a cocer y del tamaño de las baldosas mismas.

- 5 El moldeado y secado de los especímenes en crudo de las baldosas de cerámica representa las operaciones más críticas en la fabricación de estos artículos.

10 Los aditivos se agregan comúnmente en las etapas anteriores para reducir los defectos generados durante el prensado y secado. Los aditivos habituales son aglutinantes y plastificantes. Los plastificantes se añaden con el propósito específico de aumentar la capacidad de las barbotinas para cambiar permanentemente de tamaño y forma durante el moldeado de las baldosas. Los plastificantes orgánicos conocidos son glicoles, tales como polietilenglicoles, alcoholes polivinílicos y poliacrílatos.

15 Desafortunadamente, la adición de una gran cantidad de aditivos orgánicos aumenta el contenido de materia orgánica en los especímenes cerámicos y la experiencia ha demostrado que los especímenes de baldosas prensadas que emplean demasiado orgánico están bastante sujetas a problemas de núcleo ennegrecido [corazón negro, llamado también núcleo de reducción].

20 También se conocen plastificantes inorgánicos. Ejemplos de plastificantes inorgánicos son las arcillas específicas, como las arcillas de bola o arcillas pertenecientes al grupo de las arcillas illita-clorita y/o illita-caolinita, pero su uso está limitado por su costo relativamente alto y su escasez periódica.

25 Se sabe que las arcillas hinchables, como las bentonitas, exhiben plasticidad y propiedades aglutinantes y que su adición a las materias primas cerámicas, en la fabricación de baldosas, aumenta tanto la resistencia en crudo como en seco. Por estas razones, las bentonitas se combinan ocasionalmente en pequeñas cantidades como polvo con la materia prima cerámica antes de la molienda. Sin embargo, existe una amplia variación en la composición química de las bentonitas y, antes de su adición a las barbotinas, deben ser probadas en laboratorio y controladas cuidadosamente en la planta porque su fuerte efecto sobre la viscosidad y las características reológicas de las mezclas cerámicas pueden producir dramáticos resultados en el proceso de molienda.

30 Además, las bentonitas se encogen más durante el secado y, por lo tanto, potencialmente se agrietan más, por lo que solo se pueden usar en una cantidad limitada.

35 Para superar estos problemas, el documento WO 2015/155110 sugiere añadir a las mezclas de materias primas cerámicas una suspensión [lechada o pasta] acuosa que comprende una arcilla hinchable de la familia de las esmectitas, un aglutinante y una sal soluble en agua de un catión monovalente.

40 Según el documento WO 2015/155110, estas suspensiones acuosas que actúan como plastificante y como aglutinante, no causan los problemas del núcleo ennegrecido, tienen un comportamiento predecible y, dado que tienen un pequeño efecto sobre la viscosidad de las mezclas de materias primas cerámicas o de las barbotinas cerámicas, no requieren ninguna prueba previa de laboratorio y, finalmente, aumentan la resistencia tanto de los especímenes en crudo y en seco de las baldosas. Además, las suspensiones, que son líquidas fácilmente vertibles, se pueden añadir no solo durante el mezclado de las materias primas sino también a la barbotina cerámica durante la fase de descenso después de la etapa de molido, sin provocar la formación de geles o residuos que requerirían de una etapa adicional larga y difícil de filtración.

45 Desafortunadamente, las suspensiones tienen una vida útil limitada, especialmente aquellas que tienen un alto contenido de materia sólida, como las suspensiones descritas en el documento WO 2015/155110.

50 Además, en los procesos en seco, es preferible utilizar ingredientes en polvo, en lugar de suspensiones acuosas.

Además, muchas plantas de producción de baldosas solo contemplan la adición de aditivos en forma de polvo y no en forma de suspensiones líquidas, lo que requeriría una modificación de la planta.

55 Ahora, hemos descubierto que una arcilla hinchable, que ha reaccionado con una pequeña sal de amonio cuaternario, se puede usar en forma de polvo sin ninguno de los problemas o limitaciones mencionados anteriormente y es adecuada para todo tipo de procesos de producción de baldosas cerámicas. En cuanto a las suspensiones del documento WO 2015/155110, esta arcilla hinchable modificada actúa como plastificante, tiene un comportamiento predecible y tiene un pequeño efecto sobre la viscosidad de las mezclas de materias primas cerámicas o de las barbotinas cerámicas. Además, en un proceso húmedo, esta arcilla hinchable modificada se puede agregar no solo en la etapa I o entre la etapa II y el secado por pulverización de la etapa IIA como se describe en el documento WO 2015/155110, sino también después de la etapa IIA). Esto es muy útil para los fabricantes de baldosas [azulejos] cuando las materias primas cerámicas se compran ya molidas y secadas por atomización a empresas especializadas, hecho que es muy común en este sector.

65 Además, la arcilla hinchable modificada de la invención se puede mezclar fácilmente con otros aditivos cerámicos en forma de polvo para proporcionar desempeños mejorados y más completos.

Las arcillas modificadas con sales de amonio cuaternario son bien conocidas en la técnica. Por lo general, son arcillas esmectitas que han sido modificadas mediante una reacción de intercambio catiónico con un tensioactivo graso de amonio cuaternario. Generalmente, el tensioactivo de amonio cuaternario se elige para impartir algún carácter organofílico a las arcillas modificadas, que, por esta razón, se denominan arcillas organofílicas u organoarcillas. Se han propuesto muchos usos para estas organoarcillas, particularmente como espesantes y/o agentes de suspensión en fluidos de perforación a base de aceite, en grasas, en pinturas, en cementos, en compuestos poliméricos y similares.

Las arcillas modificadas con pequeñas sales de amonio cuaternario no tienen carácter organofílico y no son útiles para espesar el sistema orgánico. Como consecuencia, se han utilizado con menos frecuencia. En un ejemplo de patente de los Estados Unidos de América 2015/144029, se ha utilizado como aditivo para cementos, una bentonita modificada con una composición que comprende un tiosulfato soluble en agua, un compuesto de alcohol soluble en agua y un compuesto de amina soluble en agua, seleccionado del grupo que consiste en trietanolamina, isopropanol amina, hidrato de hidrazina, alquilaminas solubles en agua.

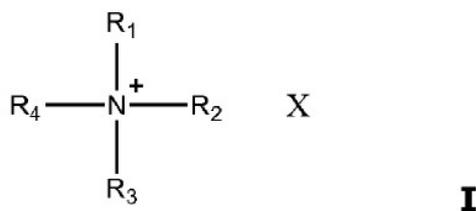
Hasta donde el solicitante sabe, ninguno ha descrito el uso de las arcillas hinchables modificadas de la presente divulgación en la producción de baldosas cerámicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Es un objeto fundamental de la presente invención un proceso para la fabricación de baldosas cerámicas que comprende las siguientes etapas:

- I) mezclar las materias primas cerámicas;
- II) moler en seco las materias primas cerámicas o moler en húmedo las materias primas cerámicas y secar por atomización la barbotina cerámica obtenida de la molienda en húmedo;
- III) moldear baldosas en crudo presionando las materias primas molidas en polvo obtenidas de la etapa II);

el proceso está caracterizado por la adición a las materias primas cerámicas, antes de la etapa III), de una composición en polvo que comprende la arcilla hinchable modificada que se ha obtenido mediante la reacción de una arcilla hinchable con de 3 a 25% en peso, preferiblemente de 6 a 15% en peso, más preferiblemente de 6 a 12% en peso, basado en el peso de la arcilla hinchable, de al menos una sal orgánica de amonio de fórmula I:



en la que X⁻ es un anión orgánico o inorgánico, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido y R₂, R₃ y R₄ son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o cíclico, siempre que el número de átomos de carbono en el catión de amonio orgánico sea de 2 a 12;

la composición se añade en una cantidad tal que se añade de 0,01 a 3,0% en peso, preferiblemente de 0,05 a 2,0% en peso, de la arcilla hinchable modificada, basada en el peso de las materias primas cerámicas (materia seca).

Otro objeto de la invención es una composición en polvo que comprende:

- a) de 40 a 75% en peso de la arcilla hinchable modificada;

- b) de 25 a 60% en peso de un aglutinante seleccionados en el grupo que consiste en ligninsulfonatos, sales de condensación de naftalensulfonato-formaldehído, mono y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua y mezclas de los mismos.

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

10 El proceso para modificar la arcilla hinchable de la invención implica la reacción mediante el intercambio iónico entre cationes inorgánicos intercambiables dentro de la arcilla hinchable y los cationes de amonio orgánicos mencionados anteriormente, dando como resultado la formación de capas cristalinas expandidas.

15 Las arcillas hinchables que son útiles como materiales de partida de acuerdo con el proceso de esta invención son aquellas que exhiben propiedades de intercambio catiónico sustanciales, y particularmente aquellas que exhiben propiedades de intercambio catiónico comparativamente altas y que contienen cationes capaces de reemplazarse más o menos fácilmente.

20 Ejemplos de arcillas hinchables adecuadas son las arcillas hinchables de la familia de la esmectita, una familia bien conocida de minerales arcillosos de tres capas que contienen una capa central de octaedros de alúmina o magnesia intercalados entre dos capas de tetraedros de sílice y que tienen una fórmula idealizada basada en la de la pirofilita que ha sido modificada por el reemplazo de algunos de los Al^{+3} , Si^{+4} , ó Mg^{+2} por cationes de una valencia más baja para dar una carga reticular aniónica global. Las arcillas hinchables de la familia de las esmectitas incluyen la montmorillonita, que incluye bentonita, beidellita, nontronita, saponita, estevensita y hectorita. Las arcillas hinchables adecuadas tienen, preferiblemente, una capacidad de intercambio catiónico de 50 a 150 meq/100 g de mineral seco; y se pueden dispersar en agua con relativa facilidad

30 Para su uso en el proceso de acuerdo con la presente invención, la arcilla hinchable está preferiblemente en forma de sodio o litio, que puede ocurrir naturalmente, pero se obtiene más frecuentemente por intercambio catiónico de arcillas alcalinotérricas de origen natural, o en forma de hidrógeno que se obtiene mediante el tratamiento con ácido mineral de arcillas de metales alcalinos o alcalinotérricos. Tales arcillas en forma de sodio, litio o hidrógeno generalmente tienen la propiedad de aumentar su espaciamiento basal cuando se hidratan para favorecer el fenómeno conocido como hinchamiento.

35 Para la realización de la presente invención, la bentonita es la arcilla de hinchamiento preferida, la bentonita de sodio es particularmente preferida.

En una realización preferida de la invención, el número de átomos de carbono en el catión de amonio orgánico es de 2 a 9, más preferiblemente de 2 a 7.

40 Preferiblemente, en la fórmula I, R_1 es un grupo alquilo C_1-C_6 lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido, y R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_6 lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido.

45 Más preferiblemente, R_1 es un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, sustituido o no sustituido y R_2 , R_3 y R_4 son, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado, sustituido o no sustituido.

50 En una realización, las sales orgánicas de amonio que se usan en esta invención para modificar la arcilla hinchable comprenden cationes de amonio obtenidos por adición ácida de aminas con grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, que no contienen más de 12 átomos de carbono.

55 Las aminas pueden ser aminas primarias, secundarias o terciarias no sustituidas. Ejemplos específicos de aminas adecuadas incluyen: etilamina, dietilamina, trietilamina, metil dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, isopropilamina, butilamina, hexilamina, ciclohexilamina, octilamina, 2-etilhexilamina, dimetilhexilamina, dietilheptilamina, dibutil amina, dimetil octilamina, metil octilamina, etc.

En otra realización, el grupo alquilo de la amina está sustituido y contiene un grupo funcional (interno, terminal y/o colgante de al menos un carbono) seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, amino, oxo, amido, cetónico, aldehídico, carboxilato, función haluro. Preferiblemente, el grupo alquilo contiene una función hidroxilo o amino.

60 Los ejemplos representativos de grupos hidroxialquilo incluyen: 2-hidroxietilo; 3-hidroxipropilo; 4-hidroxipentilo; 6-hidroxihexilo; 2-hidroxipropilo; 2-hidroxibutilo; 4-hidroxiciclohexilo; etc.

Los ejemplos específicos de hidroxialquil aminas son monoetanol amina, dietanolamina, trietanolamina, metil dietanolamina, n-propanol amina y mezclas de las mismas.

65 Los ejemplos representativos de grupo amino alquilo incluyen: 2-amino etilo; 3-aminopropilo; 4-amino pentilo; 6-amino hexilo; 2-amino pentilo; etc. Ejemplos específicos de amino alquilaminas son: etilendiamina, dietilentriamina,

propilendiamina, dipropilentriamina, tetrametilendiamina, hexametilendiamina, dihexametilentriamina y mezclas de las mismas. Los ácidos útiles para la salificación de las aminas de la invención son ácidos inorgánicos u orgánicos, tales como ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido nitroso, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfúrico, ácido fórmico, ácido acético y similares.

5 Las sales orgánicas de amonio que son adecuadas para la realización de esta invención también incluyen el catión tetraalquil amonio obtenido por alquilación de las aminas mencionadas anteriormente.

10 En las sales de tetraalquil amonio preferidas de la fórmula I, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₆ lineal, ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido, y R₂, R₃ y R₄ son metilo. En una realización más preferida, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, y R₂, R₃ y R₄ son metilo.

15 En las sales de tetraalquil amonio de la fórmula I, el anión orgánico o inorgánico X- se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cloruro y bromuro, y mezclas de los mismos, y es más preferiblemente cloruro, aunque otros aniones tales como acetato, metilsulfato, nitrato, etc., pueden estar presentes.

20 Ejemplos específicos de sales de tetraalquil amonio no sustituidas adecuadas son cloruro de tetrametilamonio, cloruro de trimetil etil amonio, cloruro de trimetil propilamonio, cloruro de tetraetilamonio, cloruro de tetrapropilamonio y similares. Una sal de tetraalquil amonio sustituida preferida es el cloruro de colina.

La arcilla hinchable modificada de esta invención se puede preparar siguiendo cualquiera de los procesos descritos en la literatura para modificar orgánicamente una arcilla.

25 Por ejemplo, la arcilla modificada se puede preparar mediante un proceso húmedo, mezclando la arcilla, una sal de amonio cuaternario y agua, preferiblemente a una temperatura dentro del rango de 30 a 100 °C durante un período de tiempo suficiente para que el compuesto de amonio orgánico reaccione con las partículas de arcilla, seguido de filtrado, lavado, secado y molido. Al añadir mediante el mezclado la arcilla, el compuesto de amonio y agua en concentraciones tales que no se forme una suspensión, se pueden eliminar las etapas de filtración y lavado.

30 En un ejemplo de un proceso húmedo útil para preparar la arcilla hinchable modificada, la arcilla se puede dispersar en agua a una concentración de aproximadamente 1 a aproximadamente 70% en peso, la suspensión; a continuación opcionalmente centrifugada para eliminar las impurezas que no son de arcilla, se agita y se calienta a una temperatura en el intervalo de 60 a 77 °C; se añade el compuesto de amonio orgánico en la cantidad deseada, por ejemplo como líquido en isopropanol o en agua; y se continúa con la agitación para efectuar la reacción.

35 En otra realización, la arcilla hinchable modificada se puede obtener mediante un proceso seco o semiseco, tal y como se describe en los documentos US 4,474,705, US 4,402,881 y EP 2 910 526. De acuerdo con estos procesos, una arcilla hinchable seca se transfiere a un mezclador para productos en polvo y se agrega una sal de amonio cuaternario en forma pura (tanto líquida como sólida) o como una solución concentrada. Después de un tiempo de reacción apropiado, se detiene el mezclador y se retira la arcilla modificada.

Preferiblemente, la arcilla hinchable modificada se obtiene mediante un proceso seco o semiseco.

45 La composición en polvo de la invención también puede comprender otros aditivos cerámicos, tales como aglutinantes, dispersantes, conservantes, biocidas, antiespumantes, agentes desaireantes, defloculantes, agentes niveladores y mezclas de los mismos.

50 En una realización preferida de la invención, el proceso de fabricación de baldosas cerámicas se caracteriza por la adición de una composición en polvo que comprende:

- a) de 40 a 75% en peso, preferiblemente de 45 a 65% en peso, de la arcilla hinchable modificada;
- 55 b) del 25 al 60% en peso, preferiblemente del 35 al 55% en peso, de un aglutinante, seleccionado en el grupo que consiste en ligninsulfonatos, sales de condensado de naftalensulfonato-formaldehído, mono y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua y mezclas de los mismos.

60 Los aglutinantes se agregan con el propósito específico de cementar las materias primas en polvo y aumentar la resistencia mecánica de las baldosas crudas secas.

65 Ejemplos de mono y oligosacáridos, adecuados como aglutinantes, son azúcares, tales como glucosa y sacarosa; alcoholes de azúcar, como sorbitol; dextrinas y maltodextrinas. Estos aglutinantes se utilizan comúnmente en el sector y son bien conocidos por los expertos en la materia.

Los aglutinantes particularmente preferidos para la realización de la invención son ligninsulfonatos de sodio o

potasio.

5 Los ligninsulfonatos son un subproducto de la producción de pulpa de madera. Como la molécula de lignina orgánica se combina con grupos de ácido sulfónico fuertemente polares durante la pulpa de sulfito, los ligninsulfonatos son fácilmente solubles en agua en forma de sus sales de sodio, calcio o amoníaco. Los ligninsulfonatos están disponibles como polvos amarillentos que tienen composiciones variables y también dimensiones moleculares variables. Un peso molecular medio ponderado típico de los ligninsulfonatos es de aproximadamente 30.000 dalton (Da) y su peso molecular medio numérico típico es de aproximadamente 3.000 dalton.

10 Las sales de condensado de naftaleno sulfonato-formaldehído, también llamadas NSF, se conocen desde hace algún tiempo y se han descrito en su totalidad también como agentes dispersantes en diferentes sectores. En general, estos materiales se preparan condensando naftaleno fundido con vapores de ácido sulfúrico para formar derivados del ácido naftaleno sulfónico que tienen isómeros de posición variable. El derivado de ácido sulfónico se condensa luego con agua y formaldehído a temperaturas de aproximadamente 90 °C y luego se convierte en una sal mediante la adición de hidróxidos o carbonatos de metales alcalinos o amonio. El peso molecular medio ponderado de las sales condensadas de naftalensulfonato de formaldehído, adecuadas para la realización de la presente invención, es preferiblemente de aproximadamente 10.000 Da.

20 Entre los derivados de celulosa solubles en agua se pueden mencionar carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa de baja viscosidad. La carboximetilcelulosa adecuada para la realización de la presente invención tiene una viscosidad Brookfield® LVT, al 2% en peso en agua, 60 rpm y 20 °C, es de 5 a 100 mPa*s, preferiblemente de 5 a 50 mPa*s. La carboximetilcelulosa preferida para la realización de la presente invención tiene un grado de sustitución comprendido entre 0,5 y 1,5 más preferiblemente entre 0,6 y 1,2.

25 Los aglutinantes preferidos son ligninsulfonatos, sales de condensado de naftalensulfonato-formaldehído, azúcares, alcoholes de azúcar, carboximetilcelulosa y mezclas de los mismos.

30 Las composiciones en polvo, adecuadas para la realización del proceso de la invención, también pueden comprender de 0,4 a 5% en peso, preferiblemente de 0,7 a 3% en peso, de un dispersante, que se puede elegir entre los comúnmente utilizados en el sector. Ejemplos de dispersantes son los polímeros de ácido (met) acrílico, normalmente proporcionados como sal de sodio; fosfonatos, fosfatos y polifosfatos, tales como tripolifosfato de sodio; metasilicato de sodio; di-silicato de sodio; y mezclas de los mismos. Los dispersantes particularmente preferidos son polímeros de ácido (met) acrílico con un peso molecular medio ponderado por debajo de 20.000 Da, y preferiblemente por debajo de 10.000 Da, por ejemplo de 1.000 a 6.000 Da.

35 Los biocidas y conservantes adecuados son, por ejemplo, p-cloro-m-cresol, o-fenilfenol, 2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (Bronopol) o compuestos de la clase de isotiazolin-3-onas tales como los benzoisotiazolinona (BIT), 5-cloro-2-metil-4-isotiazolin-3-ona (CIT o CMIT) y 2-metil-4-isotiazolin-3-ona (MIT). Otros ejemplos son piritona de sodio o zinc, parabenos, benzoato de sodio, liberadores de formaldehído, etc.

40 Ejemplos de antiespumantes y agentes desaireantes adecuados para la realización de la presente invención son estearato de aluminio, copolímeros de óxido de etileno / propileno, polidimetilsiloxanos, sílice coloidal, aceites minerales y mezclas de los mismos.

45 También pueden estar presentes otros aditivos cerámicos comunes en la composición en polvo de la invención. Ejemplos de tales aditivos son perfumes, tintes y similares.

50 Las composiciones en polvo se pueden preparar simplemente mezclando la arcilla hinchable modificada y los otros aditivos en forma de polvo. Puede emplearse cualquier dispositivo de mezcla adecuado para polvos.

Las composiciones en polvo descritas anteriormente se pueden utilizar para fabricar baldosas cerámicas de acuerdo con el proceso de la presente invención.

55 En otra forma de realización de la invención, la composición en polvo se predispersa en agua poco antes de la adición a las materias primas cerámicas o de las barbotinas cerámicas.

En una realización preferida, la composición en polvo se añade en la etapa I).

60 Según esta realización, la combinación de las materias primas cerámicas y la composición que comprende la arcilla hinchable modificada se realiza habitualmente mezclando cuidadosamente las materias primas cerámicas con la composición de la invención para formar una mezcla homogénea.

A continuación, esta mezcla se somete a la molienda, que se puede realizar mediante un proceso húmedo o seco.

65 En otra realización preferida, la composición en polvo que comprende la arcilla modificada se añade a las barbotinas cerámicas entre la etapa de molienda y secado por pulverización.

En una realización particularmente preferida, la composición en polvo de la invención se mezcla con los polvos obtenidos del secado por pulverización de las barbotinas o de la molienda en seco.

5 El proceso de la invención también comprende la etapa de moldear baldosas en crudo, en la que los productos intermedios en polvo se prensan en seco en una matriz de moldeado a presiones operativas de hasta 2.500 toneladas.

10 Por lo general, el proceso para fabricar baldosas cerámicas comprende además las siguientes etapas: secar las baldosas crudas, vidriar la superficie superior de las baldosas crudas secas y finalmente hornear los especímenes de baldosas vidriadas. Estas etapas posteriores para la preparación de baldosas cerámicas se pueden realizar mediante técnicas y procedimientos convencionales.

15 El proceso de fabricación de baldosas de la invención tiene varias ventajas en comparación con los procesos de la técnica anterior de fabricación de baldosas cerámicas utilizando una arcilla hinchable no modificada.

El proceso de la invención es adecuado para la producción de cualquier tipo de revestimiento cerámico, tales como azulejos para paredes, pavimentos, gres, gres porcelánico, gres rústico, gres, mosaicos, que pueden ser tanto de cocción única así como de bicocción.

20 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la preparación de ejemplos de arcillas hinchables modificadas y el proceso usando composiciones en polvo que comprenden las arcillas de acuerdo con la presente invención.

25 EJEMPLOS

[0076] En los ejemplos se utilizó la siguiente materia prima:

- 30 • Bentonita CGB-211, comercializada por American Colloid Company.
- Cloruro de colina, solución acuosa al 75% en peso.
- Morfolina, solución acuosa al 61% en peso.
- N-metil dietanol amina, solución de agua al 63% en peso (MDEA).
- 35 • Trietanolamina, grado técnico (TEA).
- Ligninsulfonato de sodio.
- Condensado de formaldehído / sulfonato de naftaleno de sodio.
- Defomex CS 271, antiespumante de butanol propoxilado comercializado por Lamberti S.p.A.
- Reotan HS, dispersante poliacrílico comercializado por Lamberti S.p.A.
- 40 • HCl, 37%.

Ejemplos 1-4

45 Se prepararon cuatro arcillas hinchables modificadas de acuerdo con la invención con los componentes disponibles comercialmente indicados en la tabla 1.

50 **Tabla 1**

Ingrediente (g)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Bentonita	58,5	58,5	58,5	58,5
Cloruro de colina	5,4	-	-	-
Morfolina	-	6,6	-	-
MDEA	-	-	6,4	-
TEA	-	-	-	5,4
Agua del grifo	200	200	200	200
HCl	-	a pH ~4	a pH ~4	a pH ~4

Las arcillas modificadas de los ejemplos 1 a 4 se prepararon de acuerdo con el siguiente procedimiento húmedo:

- 5 • Disolver la amina en agua del grifo.
- Agregar el ácido clorhídrico.
- Agregar la bentonita.
- Agitar durante 10 minutos.
- 10 • Separar la arcilla modificada de la solución.
- Secar la arcilla modificada a 105 °C en horno.

Se añadieron 17 g de las arcillas hinchables modificadas en 100 ml de agua corriente y se dispersaron cuidadosamente. Las viscosidades, a 3,8 s⁻¹, de las dispersiones se determinaron usando un reómetro Physica MCR 101. La tabla 2 indica los resultados obtenidos en comparación con la viscosidad de la arcilla hinchable sin modificar a la misma concentración en agua corriente.

Tabla 2

	Arcilla*	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Viscosidad (mPa*s)	36430	88	111	486	735
* Comparativo					

Prueba de disolución

Para evaluar el comportamiento de las composiciones en polvo de la invención en mezclas de materias primas cerámicas, se prepararon dos composiciones que comprenden una arcilla hinchable modificada con los ingredientes indicados en la tabla 3.

Tabla 3

Ingrediente (g)	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Bentonita	56	50
Cloruro de colina	5,0	5
Sulfonato de lignina	37,9	43,9
Conservante	0,9	0,9
Defomex CS 271	0,2	0,2

Las composiciones de los ejemplos 5 y 6 se prepararon siguiendo este procedimiento semiseco:

- 40 • Transferir la arcilla a un mezclador de polvo.
- Rociar sobre la solución de sal de amonio orgánica.
- Revuelva durante 10 minutos para obtener la arcilla hinchable modificada.
- Agitar los otros ingredientes.
- 45 • Agitar durante 10 minutos.

El comportamiento de las composiciones se evaluó determinando la viscosidad mediante copa de viscosidad Ford (Método normalizado ASTM D1200-10) sobre dispersiones obtenidas moliendo 500 g de las materias primas cerámicas de la tabla 4 con 240 g de agua corriente.

Tabla 4

Ingredientes	Partes
Arcilla refractaria	20
Arcilla plástica	10
Feldespato	30
Arena	39
Reotán HS	1

5

Se prepararon 4 dispersiones: una sin ningún aditivo (en blanco), una con 0,3% en peso de la composición del ejemplo 5 (ejemplo 7), una con 0,5% en peso de una dispersión preparada añadiendo 40% en peso de la composición del ejemplo 5 al agua de grifo (ejemplo 7A) y una con 0,3% en peso de la composición del ejemplo 6 (ejemplo 8). Las dispersiones se homogeneizaron mediante un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un impulsor de ocho palas, funcionando a 320 rpm durante 10 minutos.

10

Se obtuvieron los siguientes resultados:

15

	En blanco*	Ejemplo 7	Ejemplo 7A	Ejemplo 8
Viscosidad de Ford (seg)	18	20	21	19
*Comparativo				

20

Los resultados muestran la excelente (baja) viscosidad de las dispersiones de materias primas cerámicas que comprenden las composiciones de los ejemplos 5 y 6, incluso si se dispersan previamente en agua de grifo.

25

El uso de las composiciones según la invención permite evitar las viscosidades elevadas y los problemas que crearían, tales como dificultades en la molienda y en el desplazamiento de las barbotinas por las distintas etapas del proceso. Con el fin de evaluar la presencia de gel o grumos y residuos, se realizaron ensayos análogos en barbotinas cerámicas obtenidas mediante la molienda en húmedo de la mezcla cerámica descrita anteriormente sin ningún aditivo.

30

Los ensayos se realizaron sobre tres barbotinas: una sin aditivos (en blanco), una barbotina con 0,5% en peso de composición del ejemplo 5 (ejemplo 9) y una barbotina con 0,3% en peso de polvo de bentonita (ejemplo 10). Las mezclas se homogeneizaron mediante un agitador mecánico de alta velocidad equipado con un impulsor de ocho palas, funcionando a 320 rpm durante 10 minutos.

35

Después de la homogeneización, se tamizaron 250 g de cada barbotina en un tamiz ASTM tarado de 63 micras (malla 100) y se determinó la cantidad de material no disuelto (residuo) por diferencia de peso después de secar en un horno a 105 ° C durante 2 horas.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

	En blanco*	Ejemplo 9B	Ejemplo 10 *
Residuo (% en peso)	0,4	0,4	1,1
*Comparativo			

40

Los resultados demuestran que la barbotina que contiene la composición en polvo del ejemplo 5 tiene un menor contenido de residuos.

La presencia de altas concentraciones de residuos crea problemas en las etapas posteriores del proceso y obliga al usuario a filtrar nuevamente la barbotina antes del secado por atomización.

- 5 **Prueba de resistencia**
- 10 Los rendimientos de las composiciones de la invención se determinaron sobre baldosas preparadas con la barbotina descrita en el párrafo anterior.
- La composición del ejemplo 5 se añadió a la barbotina cerámica en una cantidad equivalente al 0,5% en peso y se dispersó cuidadosamente utilizando un agitador mecánico.
- 15 Después de la homogeneización, las barbotinas se acondicionaron a 75-80 °C en un horno durante una noche y se molieron nuevamente para obtener partículas con un tamaño inferior a 0,75 mm.
- Al final del proceso de molienda, el contenido de humedad de las barbotinas cerámicas se llevó hasta aproximadamente el 6% en peso en un horno a 105 °C.
- 20 Los especímenes de las baldosas crudas (de 5 cm x 10 cm, 0,5 cm de espesor) se prepararon mediante una prensa hidráulica de laboratorio (Nannetti, Mod. Mignon SS/EA) aplicando una presión de aproximadamente 300 kg/cm² (baldosa 1).
- 25 Se prepararon baldosas crudas comparativas con el mismo procedimiento y con las únicas materias primas cerámicas.
- El módulo de rotura (MOR) de los especímenes de baldosas crudas se determinó de acuerdo con el método de ensayo normalizado a nivel internacional ISO 10545-4, utilizando un flexímetro de laboratorio (Nannetti, Mod. FM96).
- 30 Se determinó el MOR de las baldosas secas sobre las baldosas restantes después de secarlas en un horno durante una noche a 110 °C.
- El módulo de rotura es un índice de la resistencia de las baldosas. Los resultados expresados como porcentaje (%) de aumento (valores medios) de la resistencia de las baldosas preparadas según la invención (baldosa 1) en comparación con la resistencia de las baldosas comparativas se muestran en la tabla 5.

40 **Tabla 5**

	Baldosa 1
Resistencia en crudo %	+56
Resistencia en seco %	+92

- 45 La misma prueba se realizó mediante un proceso en seco, utilizando las materias primas cerámicas indicadas en la Tabla 4.
- Se añadieron 0,5 % y 1,0% en peso de la composición del ejemplo 5 a la mezcla cerámica obtenida por la molienda en seco y se dispersó cuidadosamente utilizando un mezclador de polvo de laboratorio.
- 50 El contenido de humedad final fue aproximadamente del 6% en peso.
- Los especímenes de baldosas crudas (5 cm x 10 cm, 0,5 cm de espesor) se prepararon mediante una prensa hidráulica de laboratorio (Nannetti, Mod. Mignon SS/EA) aplicando una presión de aproximadamente 300 kg/cm².
- 55 Se prepararon baldosas crudas comparativas con el mismo procedimiento sin las composiciones de la invención.
- La tabla 6 muestra el porcentaje (%) de aumento de la resistencia de los especímenes de baldosas preparadas según la invención (baldosa 2 y baldosa 3 respectivamente).

60

Tabla 6

	Baldosa 2	Baldosa 3
Resistencia en crudo %	+7	+8
Resistencia en seco %	+21	+41

REIVINDICACIONES

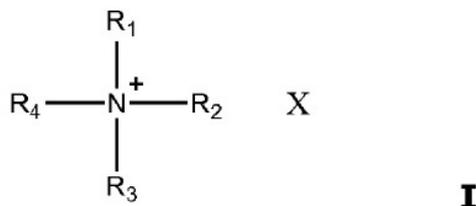
5 1. Proceso de fabricación de baldosas cerámicas que comprende las siguientes etapas:

I) mezclar las materias primas cerámicas;

10 II) moler en seco las materias primas cerámicas o moler en húmedo las materias primas cerámicas y secar mediante pulverización la barbotina cerámica obtenida de la molienda en húmedo;

15 III) moldear las baldosas crudas presionando las materias primas cerámicas molidas en polvo obtenidas de la etapa II);

20 el proceso se caracteriza por la adición a las materias primas cerámicas, antes de la etapa III), de una composición en polvo que comprende la arcilla hinchable modificada que se ha obtenido por reacción de una arcilla hinchable con de 3 a 25% en peso, basado en el peso de la arcilla hinchable, de al menos una sal de amonio orgánica de la fórmula I:



25 en la que X- es un anión orgánico o inorgánico, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido y R₂, R₃ y R₄ son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o cíclico, siempre que el número de átomos de carbono en el catión de amonio orgánico sea de 2 a 12;

30 la composición se añade en una cantidad tal de 0,01 a 3,0% en peso de la arcilla hinchable modificada, en base al peso de las materias primas cerámicas (materia seca).

2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición se añade en una cantidad tal de 0,05 a 2,0% en peso de la arcilla hinchable modificada, basada en el peso de las materias primas cerámicas (materia seca).

35 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que el número de átomos de carbono en el catión de amonio orgánico es de 2 a 9.

40 4. El proceso de la reivindicación 1, en el que, en la fórmula I, R₁ es una cadena de alquilo C₁-C₆ lineal o ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida y R₂, R₃ y R₄ son, cada uno independientemente, hidrógeno o una cadena de alquilo C₁-C₆ sustituida o no sustituida, lineal o ramificada o cíclica.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que, en la fórmula I, R₁ es una cadena de alquilo C₁-C₆ lineal, ramificada o cíclica, sustituida o no sustituida y R₂, R₃ y R₄ son metilo.

45 6. El proceso de la reivindicación 1, en el que la arcilla hinchable es una arcilla hinchable de la familia de las esmectitas.

7. El proceso de la reivindicación 6, en el que la arcilla hinchable de la familia de las esmectitas es una bentonita.

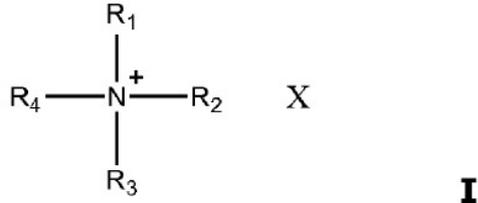
50 8. El proceso de la reivindicación 1, en el que la composición en polvo comprende:

a) de 40 a 75% en peso de la arcilla hinchable modificada;

55 b) de 25 a 60% en peso de un aglutinante seleccionado en el grupo que consiste en ligninsulfonatos, sales de condensación de naftalensulfonato-formaldehído, mono y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua y mezclas de los mismos.

9. Una composición en polvo que comprende:

- 5
- a) de 40 a 75% en peso de la arcilla hinchable modificada que se ha obtenido por reacción de una arcilla hinchable con de 3 a 25% en peso, basado en el peso de la arcilla hinchable, de al menos una sal orgánica de amonio de la fórmula I:



10

en la que X- es un anión orgánico o inorgánico, R₁ es un grupo alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado o cíclico, sustituido o no sustituido y R₂, R₃ y R₄ son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₈ sustituido o no sustituido, lineal o ramificado o cíclico, siempre que el número de átomos de carbono en el catión de amonio orgánico sea de 2 a 12.

- 15
- b) de 25 a 60% en peso de un aglutinante seleccionado en el grupo que consiste en ligninsulfonatos, sales de condensación de naftalensulfonato-formaldehído, mono y oligosacáridos, almidones solubles en agua, derivados de celulosa solubles en agua y mezclas de los mismos.

20

10. La composición en polvo de la reivindicación 9, que comprende:

- 25
- a) de 45 a 65% en peso de la arcilla hinchable modificada;
- b) del 35 al 55% en peso del aglutinante.